

Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit Dengan Katalis *Single Promotor*

Santi Dyah Savitri, Nyoman Puspa Asri, Achmad Roesyadi, Kusno Budikarjono, Suprpto

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus Sukolilo Surabaya
e-mail : aroesyadi@yahoo.com

Abstrak

Krisis energi secara global menjadi pendorong dikembangkan energi alternatif dari bahan terbarukan. Para peneliti telah mengembangkan energi alternatif dari angin, tenaga surya, panas bumi, minyak tumbuhan, lemak hewan ataupun biomass. Namun hanya beberapa diantaranya yang memenuhi kriteria ekonomi kelayakan. Sintesa biodiesel dari minyak nabati menggunakan katalis heterogen (padat) menjadi satu-satunya cara untuk mengatasi kelemahan katalis homogen dan berdampak pada efisiensi energi dan biaya. Penelitian ini mempelajari proses transesterifikasi dari minyak sawit menggunakan katalis heterogen oksida logam alkali dengan penyangga γ -alumina. Katalis dibuat dengan proses presipitasi dan impregnasi. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode BET dan XRD. Aktivitas katalis diuji dengan reaksi transesterifikasi minyak sawit dalam sebuah reaktor batch yang terdiri dari labu leher tiga yang dilengkapi kondensor reflux dan pengaduk bermagnet. Produk metil ester dianalisa dengan menggunakan analisa GC. Dari hasil uji katalis single promotor ($\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) diperoleh yield biodiesel 64,95 % pada temperature 75°C dan waktu reaksi 7 jam. Persamaan model kinetika reaksi transesterifikasi minyak sawit dengan katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yaitu $448,7653 e^{-35014,76/RT}$

Kata Kunci: metil ester, katalis heterogen, transesterifikasi, CaO , γ - Alumina

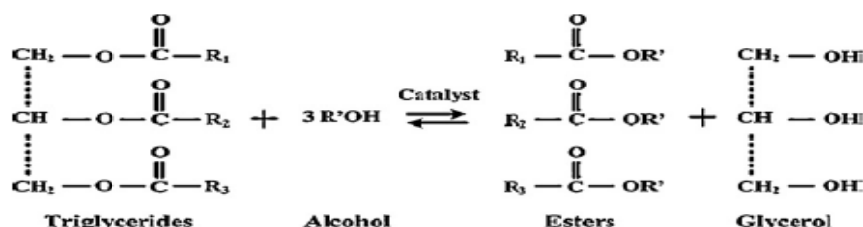
1. PENDAHULUAN

Dunia sedang menghadapi krisis energi yang terburuk epanjang sejarah. Minyak bumi yang akhir-akhir ini harganya terus meningkat masih merupakan sumber utama pembangkit listrik dan transportasi di seluruh dunia. Satu-satunya cara untuk menyelesaikan krisis ini adalah mencari energi alternatif dari bahan terbarukan dan bernilai ekonomis, seperti angin, tenaga surya, panas bumi, minyak tumbuhan, lemak hewan ataupun biomass. Namun hanya beberapa diantaranya yang memenuhi kriteria ekonomi kelayakan. (Gui dan Lie, 2008). Penggunaan jenis bahan bakar terbesar di Indonesia adalah diesel yang mencapai 43,4% dari total keseluruhan pemakaian jenis bahan bakar lain. Pemanfaatan minyak sawit sebagai bahan baku untuk pembuatan biodiesel merupakan salah satu langkah yang tepat. Produksi minyak sawit mentah Indonesia terus mengalami peningkatan dari tahun ke tahun dan lebih dari sepertiganya diekspor dalam keadaan mentah (World Oil, 1994 dan 1998).

Biodiesel memiliki beberapa keunggulan diantaranya: bersumber dari bahan yang terbarukan (*renewable resources*), dapat terbakar habis, tidak beracun, dapat terurai secara alami (*biodegradable*), kandungan SO_x dan bahan-bahan partikulatnya rendah (Schuchardt dkk, 1998; Michael and McCormick, 1998; Ma and Hanna, 1999; Jumari dkk, 2009; Zabeti dkk, 2009), ramah terhadap lingkungan karena emisi karbon monoksidanya rendah (Zabeti dkk, 2009). Disamping itu, biodiesel dapat digunakan untuk mesin-mesin konvensional tanpa memerlukan modifikasi pada mesin tersebut (Dube dkk, 2007), serta dapat mengurangi emisi partikulat pada mesin, baik dipakai tanpa campuran maupun dengan campuran (Szybist dkk, 2007).

Proses pembuatan biodiesel selama ini dilakukan melalui proses transesterifikasi minyak tumbuhan dengan alkohol, menggunakan katalis homogen asam/basa (H_2SO_4 atau HCl / NaOH atau KOH), seperti ditunjukkan dalam gambar 1 (Freedman dkk., 1984; Kanakci and Gerpen, 1999). Namun proses pembuatan biodiesel secara konvensional ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya: terbentuknya produk samping berupa sabun (Ilgen dan Akin, 2008; Zabeti dkk, 2009), rumitnya pemisahan produk biodiesel yang dihasilkan dengan katalis yang digunakan (Freedman dkk, 1984; Kanakci dan Gerpen dkk, 1999), serta adanya limbah alkaline dalam jumlah yang besar, yang mengakibatkan ancaman terhadap lingkungan, sehingga memerlukan

proses lanjutan yang cukup kompleks serta membutuhkan energi dan biaya yang cukup tinggi untuk ongkos produksi (Di Serio dkk, 2008; Zabeti dkk, 2009; Furuta dkk, 2006). Salah satu solusinya adalah melakukan transesterifikasi dengan metanol super kritis tanpa katalis. Namun metode ini mempunyai kelemahan karena reaksinya membutuhkan suhu yang sangat tinggi (350-400⁰ C) dan tekanan antara 100-250 bar sehingga ongkos produksi maupun biaya investasi menjadi sangat mahal (Di serio dkk, 2008). Berdasarkan permasalahan tersebut pengembangan katalis heterogen/padat nampaknya merupakan solusi yang sangat tepat. Hasil penelitian menunjukkan dengan menggunakan katalis padat menghasilkan *yield* produk lebih tinggi, kualitas produk biodisel dan hasil samping gliserol lebih baik (Furuta dkk, 2006), proses pemisahan katalis dengan hasil reaksi jauh lebih mudah (Di Serio dkk, 2007), proses menjadi lebih ramah lingkungan, dan biaya produksi biodisel menjadi lebih ekonomis (Di serio dkk, 2007; Ilgen dan Akin, 2008; Zabeti dkk, 2009). Banyak katalis heterogen baik asam maupun basa yang telah dikembangkan oleh beberapa peneliti untuk memproduksi biodisel, antara lain: logam-logam hidroksida (Dalai dkk, 2006; zabeti, 2009), logam-logam kompleks (Abreu dkk, 2008), logam-logam oksida seperti kalsium oksida (Granados dkk, 2003), magnesium oksida (Wang dan Yang, 2007), zirkonia oksida (Jitputti dkk, 2006) dan katalis-katalis yang menggunakan penyangga (Xie dan Huang, 2006). Penggunaan katalis asam membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama dan suhu reaksi yang relatif lebih tinggi (Furuta dkk, 2006; Marchetti dkk, 2005). Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian-penelitian yang lebih intensif untuk mendapatkan katalis heterogen yang sesuai khususnya katalis basa karena membutuhkan waktu yang lebih singkat dan suhu yang relatif lebih rendah (Zabeti dkk, 2009).



Gambar 1. Reaksi *overall* transesterifikasi trigliserida

2. METODOLOGI

1. Bahan baku dan preparasi katalis

Pada pembuatan biodiesel ini menggunakan minyak sawit yang telah mengalami proses RBD (*refine, bleaching and dedorized*) sebagai bahan baku. Metanol sebagai reaktan pada proses transesterifikasi. Sedangkan katalis yang digunakan adalah katalis logam-logam alkali dengan penyangga γ -Al₂O₃ (CaO/ γ -Al₂O₃) menggunakan bahan-bahan γ -Al₂O₃, CaO dan asam asetat.

2. Prosedur penelitian

Pelaksanaan penelitian meliputi beberapa tahapan yaitu preparasi katalis padat, karakterisasi katalis hasil sintesa, uji aktivitas katalis dengan reaksi transesterifikasi minyak sawit menjadi biodiesel dalam reaktor *batch* dan analisa data untuk menentukan kondisi optimum dan permodelan kinetika reaksinya.

3. Preparasi katalis CaO/ γ -Al₂O₃

Preparasi katalis CaO/ γ -Al₂O₃ dilakukan dengan metode berikut: membuat larutan yang terdiri dari kalsium asetat dari CaO, asam asetat dan 50 ml aquadest. Kemudian menambahkan γ -Al₂O₃ dengan perbandingan massa dengan kalsium asetat 1:1, diaduk pada temperatur ruangan selama 3 jam. Katalis dioven pada suhu 110 °C selama 12 jam. Katalis yang diperoleh kemudian digerus dan diseragamkan ukurannya \pm 28 mesh. Katalis dikalsinasi di dalam *furnace* pada suhu 718°C selama 5 jam. Katalis didinginkan dalam desikator, sehingga didapatkan katalis yang berbentuk serbuk. Kemudian katalis hasil sintesa tersebut dikarakterisasi dengan metode XRD untuk menentukan kristalinitas katalis dan metode BET untuk menentukan luas permukaan, volume pori dan diameter pori.

4. Uji aktivitas katalis

Aktivitas katalis hasil sintesa diuji melalui reaksi transesterifikasi minyak sawit dalam reaktor *batch* dengan prosedur sebagai berikut: memasukkan metanol dan minyak kelapa sawit dengan perbandingan molar rasio 1:12 kedalam labu leher tiga yang berkapasitas 500 ml, ditambahkan katalis CaO/ γ -Al₂O₃ dengan jumlah variabel berat katalis (4%, 6% dan 8%). Kemudian labu dipanaskan diatas penangas air (*waterbath*) sambil diaduk menggunakan *magnetic hotplate stirrer* sampai suhu sesuai variabel yang diinginkan (35, 45, 55; 65 dan 75⁰ C). Setelah reaksi berjalan sesuai variabel waktu yang diinginkan (1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7) jam maka reaksi dihentikan. Campuran dalam labu leher tiga didinginkan dan dikeluarkan kemudian disaring

untuk dipisahkan katalisnya. Filtrat yang telah dipisahkan dari katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, selanjutnya dimasukkan ke dalam corong pemisah kapasitas 250 ml, dikocok beberapa saat, kemudian didiamkan selama 1 malam; cairan dalam corong pisah yang membentuk dua lapisan selanjutnya dipisahkan. Lapisan bawah adalah gliserol dan lapisan atas lapisan metil ester, kemudian dilakukan analisa GC untuk mengetahui kadar biodiesel dalam campuran biodiesel dan minyak yang tidak bereaksi.

(1)

Hasil perhitungan % yield biodiesel sebagai data untuk menentukan kondisi optimum proses yang meliputi waktu reaksi, suhu reaksi, dan jumlah katalis (dalam % berat terhadap minyak). Kemudian membuat permodelan kinetika reaksinya.

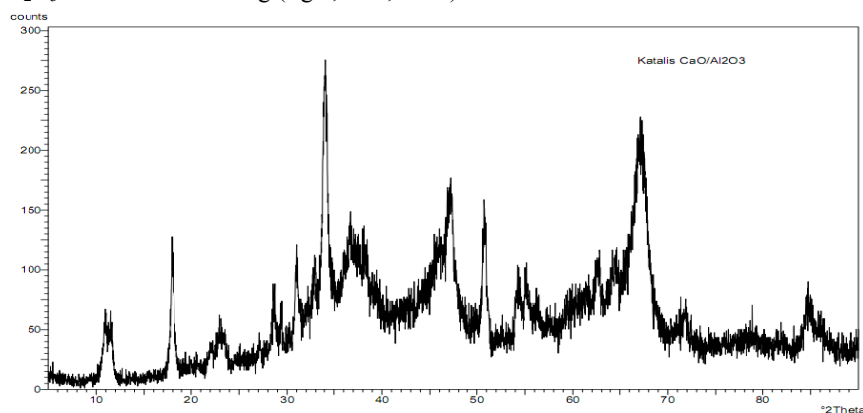
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Karakteristik Minyak Sawit

Minyak sawit yang telah mengalami proses RBD (*Refining, Bleaching, Deodorized*) dilakukan analisa terhadap komposisinya dengan menggunakan GC-MS. Hasil analisa menunjukkan komposisi minyak, yaitu asam oleat dengan kadar 45,96%, asam palmitat 38,20%, asam linoleic 10,93%, asam stearic 3,64%, asam miristat 1,01% dan asam meristic 0,26%. Viskositas minyak sawit yang diukur pada suhu 40°C menunjukkan nilai 38,86 cp.

2. Karakteristik Katalis

Katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ berdasarkan hasil analisa BET menunjukkan luas permukaan katalis sebesar 83.77 m²/g. Hasil ini hampir sama seperti yang dilakukan oleh Zabeti, dkk., 2009 yaitu 82.74 m²/g. Ketika luas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diimpregnasi dengan CaO, luas total permukaan menjadi berkurang. Hal ini disebabkan CaO menutupi permukaan pori $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan sebelumnya bahwa luas permukaan area $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adalah 120-190 m²/g (Ilgel, et al, 2009).



Gambar 2. Analisa XRD katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

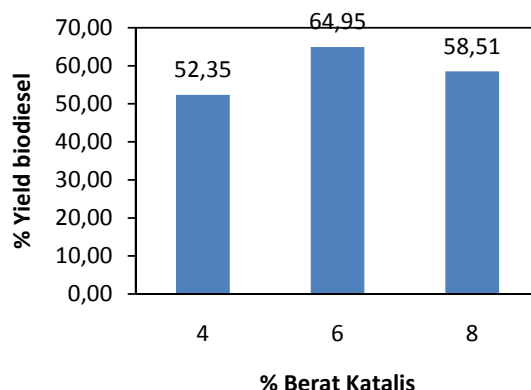
Hasil analisa XRD (*X-ray diffraction pattern*) dari katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seperti terlihat pada gambar 2. Berdasarkan gambar 1, karakteristik puncak alumina ($2\theta = 37.0^\circ, 46.0^\circ$ and 66.7°) ini menunjukkan amorf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Selain itu pada katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ada baris difraksi baru yang muncul pada $11^\circ, 18^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 31^\circ, 34^\circ, 51^\circ$ yang menunjukkan pembentukan kristal baru pada fase ini yang disebabkan oleh interaksi antara CaO dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hasil ini sesuai dengan literatur untuk katalis heterogen yang berbeda. Sebagai contoh, Ilgel, dkk (2008) mempelajari KOH / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam pengembangan katalis basa berpenyangga alumina untuk produksi biodiesel, Xie dan Li (2006) mempelajari alumina berpenyangga kalium iodida sebagai katalis heteogen untuk produksi biodiesel dari minyak kedelai.

3. Proses Transesterifikasi

Produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis padat berbasis CaO dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu suhu reaksi, waktu reaksi, jumlah katalis, rasio molar minyak-metanol, jenis katalis, kecepatan pengadukan, dan banyak faktor lainnya. Percobaan ini menggunakan perbandingan molar minyak – metanol 1:12 dengan variabel suhu reaksi, waktu reaksi dan jumlah katalis. Pada penelitian ini menggunakan katalis basa karena beberapa keuntungan dibanding dengan penggunaan katalis asam. Katalis basa memerlukan suhu reaksi yang lebih rendah sehingga energi yang dibutuhkan lebih sedikit dan waktu reaksi lebih pendek.

4. Optimasi jumlah katalis

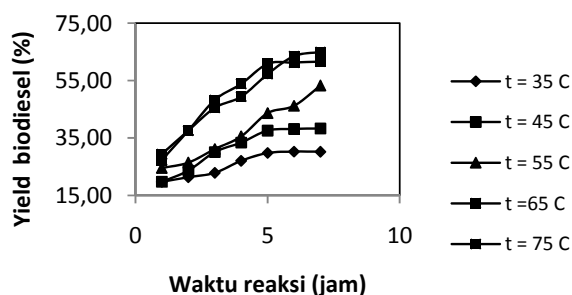
Untuk menentukan pengaruh jumlah katalis, dilakukan transesterifikasi pada reaktor *batch* dengan suhu reaksi 75°C selama 7 jam. Variabel berat katalis 4%, 6% dan 8%, yang dinyatakan sebagai berat katalis terhadap minyak. Berdasarkan gambar 3, kenaikan jumlah katalis diikuti dengan kenaikan yield biodiesel dari 4% sampai 6%. Tetapi pada berat katalis 8%, yield biodiesel menurun. Hal ini disebabkan proses pengadukan yang tidak merata antara reaktan dan katalis karena campuran terlalu kental. Hal ini sesuai dengan hasil riset Ilgen, dkk (2008) dan Xie dan Li (2006). Pada penelitian ini menghasilkan yield biodiesel 64.95% pada suhu reaksi 75°C dan waktu reaksi 7 jam untuk 6% berat katalis.



Gambar 3. Pengaruh suhu reaksi dan berat katalis terhadap yield biodiesel

5. Pengaruh suhu dan waktu reaksi

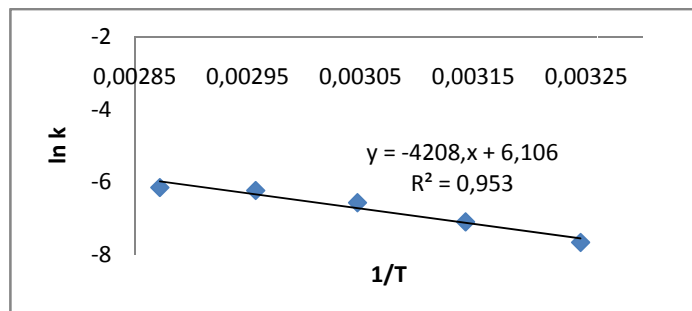
Untuk mengetahui pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap yield biodiesel, percobaan ini dilakukan pada lima kondisi suhu reaksi (35, 45, 55, 65 dan 75°C) dan tujuh variable waktu reaksi (1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam). Gambar 4 menunjukkan pengaruh suhu dan waktu reaksi pada yield biodiesel. Gambar 3 menunjukkan bahwa suhu dan waktu reaksi berpengaruh signifikan terhadap reaksi transesterifikasi. Tetapi suhu reaksi memberikan pengaruh lebih signifikan dibandingkan dengan waktu reaksi. Yield biodiesel meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi dari 35°C sampai dengan 75°C. Pada suhu 65°C terjadi kenaikan yield biodiesel yang paling tinggi dibanding dengan suhu reaksi yang lain. Kondisi ini dipengaruhi oleh pencampuran yang sempurna antara reaktan dan katalis pada suhu tersebut. Yield biodiesel juga meningkat dengan meningkatnya waktu reaksi dari 1 jam sampai mencapai 7 jam. Hal ini menunjukkan pengaruh interaksi antara suhu dan waktu reaksi terhadap proses transesterifikasi. Yield biodiesel tertinggi dicapai pada 6% berat katalis pada suhu reaksi 75°C dan waktu reaksi 7 jam, yaitu 64, 95%. Hasil ini lebih rendah dibandingkan dengan penelitian Ilgen (2008) menggunakan katalis KOH / \square - Al_2O_3 pada transesterifikasi minyak canola dengan rasio minyak canola / metanol 1: 6, jumlah berat katalis 3% dan waktu reaksi 9 jam. Yield biodiesel pada suhu reaksi 69°C dan 65°C yaitu 82,99 dan 79,99%, sementara itu, hasil 84.52% pada suhu 600°C diperoleh Maa, dkk (1999) yang menggunakan katalis basa heterogen KOH/ Al_2O_3 pada transesterifikasi *rapeseed oil*.



Gambar 4. Pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap yield biodiesel (%)

6. Kinetika reaksi minyak sawit menjadi metil ester

Kusdiana dan Saka (2001) dan Fukuda, dkk. (2001) melaporkan bahwa reaksi transesterifikasi dibagi menjadi tiga langkah. Dengan peningkatan waktu reaksi, ditemukan bahwa di setiap tahap reaksi satu molekul metil ester terbentuk dengan mengkonsumsi satu mol metanol (Vujicic et al., 2010).



Gambar 5. Persamaan arhenius untuk plot $\ln k$ versus $1/T$ untuk transesterifikasi minyak sawit dengan menggunakan katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Konversi metil ester dihitung berdasarkan data hasil analisa GC seperti pada gambar 4. Dengan melakukan fitting data antara t dan $-\ln(1-X_A)$ dan menarik fungsi linear, maka didapatkan nilai k untuk berbagai kondisi suhu reaksi. Berdasarkan hasil fitting data didapatkan nilai R^2 mendekati satu, sehingga asumsi bahwa reaksi ini orde satu adalah benar. Hal ini didukung oleh hipotesa bahwa reaksi transesterifikasi adalah *pseudo first order* (Zhang, dkk., 2010). Kemudian nilai k dari berbagai suhu reaksi diplotkan pada grafik, dengan absis sebagai fungsi $1/T$ dan ordinat sebagai fungsi $\ln k$ seperti pada gambar 5. Slope dan intercept dari gambar 5 menunjukkan nilai energi aktivasi dan faktor frekuensi. Nilai energi aktivasi (E_A) yang ditentukan dari grafik yaitu 34, 98947 KJ/mol dan faktor frekuensi (A) yaitu 448,7653 menit^{-1} .

4. KESIMPULAN

Katalis CaO dengan loading $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat dipakai sebagai katalis basa padat yang potensial didalam proses transesterifikasi minyak sawit menjadi biodiesel. Yield biodiesel meningkat sepanjang kenaikan suhu dan waktu reaksi, tetapi tidak berlaku untuk peningkatan % berat katalis yang ditambahkan. Kondisi optimal reaksi dicapai pada temperatur 75°C , 7 jam dengan yield biodiesel 64,95%. Persamaan model kinetika reaksi transesterifikasi minyak sawit dengan katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yaitu $448,7653 e^{-35014,76/RT}$. Hasil ini mengindikasikan bahwa katalis $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ masih perlu untuk ditingkatkan karena % yield biodiesel masih rendah bila dibandingkan dengan standart eropa untuk biodiesel yaitu 96,5%.

DAFTAR PUSTAKA

- (1) Dube M.A., A.Y. Tremblay, J. Liu, Biodisel production using a membrane reactor, *Bioresourced Technology* 98 (2007), 639-647.
- (2) Gui MM, Lee KT, Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy* 2008;33:1646–53
- (3) Ilgen Okhuzan, Ayse Nilgun, 2008, development of alumina supported alkaline Catalyst used for biodisel production, *Journal of Turkey*.
- (4) Jumari A., Agus P., Sperisa D., 2009, Sintesis katalis heterogen nanokomposit untuk reaksi transesterifikasi : kajian eksperimental, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia-SNTKI* 2009.
- (5) Kusdiana, D., Saka, S., 2001, Kinetics of transesterificationin rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol, *Fuel*,80, 693-698
- (6) Liu X, Huayang He, Yujun Wang dan Shenlin Zhu., 2008, Transesterification of Soybean Oil to Biodisel Using CaO as a Solid Base Catalyst., *J Fuel.*, 87, 216-221.
- (7) Maa, F, Hannab, M.A., 1999, Biodisel production – A Review, *Bioresour. Techno.*, 70, 1-15
- (8) Michael, S.G., McCormic, R. L.,1998, Combustion of fat and vegetable oil derived fuel in disel engine, *Prog. Energy Combustion*, Scl .24, 125-164
- (9) Muniyappa PR, Brammer SC, Nouredini H. Improved conversion of plant oilsand animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresour Technol* 1996;56:
- (10) Schuchrdt, U., Secheli, R.M., 1998, TRansesterification of vegetable oil: a review. *J. Bras. Chem. Soc.* 9, 199-210



-
- (11) Szybist, J., Song, M. Alam, A. I. Boehman, Biodisel combustion, emission and emission control, Fuel Processing Technology 88 (2007) 679-691.
 - (12) Vyas AP, Verma JL, Subrahmanyam N. A review on FAME production processes. Fuel 2010;89:1–9.
 - (13) World Oil, 1994 dan 1998
 - (14) Zabeti Masoud, Wan Mohd Asri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua, 2009, Activity of solid catalysts for biodisel production: A review, Fuel Processing Technology, 90, 770-777.
 - (15) Zheng S, Kates M., Dube, M. A., Mclean, D.D., 2006, Acid catalyst production of biodisel from waste frying oil, Biomass Bioner, 30, 267-272